

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Januar 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/007908 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/48**

Richard-Dehmel-Strasse 33, 22926 Ahrensburg (DE).
SYSKOWSKI, Boris [DE/DE]; Kaemmerer Ufer 12
b, 22303 Hamburg (DE). **KRÖPKE, Rainer** [DE/DE];
Achterndiek 23, 22869 Schenefeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07784

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2002 (12.07.2002)

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG**; Unnas-
trasse 48, 20245 Hamburg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
101 34 607.7 17. Juli 2001 (17.07.2001) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BEIERSDORF AG** [DE/DE]; Unnastrasse 48, 20245
Hamburg (DE).

Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÄFER, An-
dreas** [DE/DE]; Eichenstrasse 63, 20255 Ham-
burg (DE). **BLECKMANN, Andreas** [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/007908 A2

(54) **Title:** COSMETIC OR DERMATOLOGICAL PREPARATIONS HAVING A LONG-TERM COOLING ACTION

(54) **Bezeichnung:** KOSMETISCHE ODER DERMATOLOGISCHE ZUBEREITUNGEN MIT LANGANHALTENDER KÜH-
LENDER WIRKUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to cooling cosmetic or medical topical preparations, characterised in that they contain at least
one substance having a melting point or a melting interval between 28 °C and 40 °C, and in that they have a positive melting enthalpy.
Said substance(s) are in the solid state in the preparations.

(57) **Zusammenfassung:** Kühlende kosmetische oder medizinische topische Zubereitungen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
einer oder mehreren Substanzen, deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C gewählt wird, und
die positive Schmelzenthalpie aufweisen, wobei diese Substanz oder Substanzen in den Zubereitungen in festem Zustand vorliegen.

Beschreibung

Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen mit langanhaltender kühlender Wirkung

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit langanhaltender kühlender Wirkung, insbesondere hautpflegende kosmetische und dermatologische Zubereitungen.

Die Haut ist das größte Organ des Menschen. Unter ihren vielen Funktionen (beispielsweise zur Wärmeregulation und als Sinnesorgan) ist die Barrierefunktion, die das Austrocknen der Haut (und damit letztlich des gesamten Organismus) verhindert, die wohl wichtigste. Gleichzeitig wirkt die Haut als Schutzeinrichtung gegen das Eindringen und die Aufnahme von außen kommender Stoffe. Bewirkt wird diese Barrierefunktion durch die Epidermis, welche als äußerste Schicht die eigentliche Schutzhülle gegenüber der Umwelt bildet. Mit etwa einem Zehntel der Gesamtdicke ist sie gleichzeitig die dünnste Schicht der Haut.

Die äußerste Schicht der Epidermis, das Stratum corneum (Hornschicht), ist als wichtige Barrierschicht von besonderer Bedeutung u.a. für den Schutz vor Umwelteinflüssen und Austrocknung. Die Hornschicht wird im Kontakt mit der Umwelt ständig abgenutzt und muß deshalb ununterbrochen erneuert werden.

Ein heute in der Fachwelt weitverbreitetes Hautmodell faßt das Stratum corneum als Zwei-Komponenten-System, ähnlich einer Ziegelsteinmauer (Ziegelstein-Mörtel-Modell), auf. In diesem Modell entsprechen die Korneozyten (Hornzellen) den Ziegelsteinen, die kompliziert zusammengesetzte Lipidmembran in den Interzellularräumen entspricht dem Mörtel.

Außer ihrer Barrierewirkung gegen externe chemische und physikalische Einflüsse tragen die epidermalen Lipide auch zum Zusammenhalt der Hornschicht bei und haben Einfluß auf die Hautglätte. Im Gegensatz zu den Talgdrüsenlipiden, die keinen geschlossenen Film auf der Haut ausbilden, sind die epidermalen Lipide über die gesamte Hornschicht verteilt.

Das äußerst komplexe Zusammenwirken der feuchtigkeitbindenden Substanzen und der Lipide der oberen Hautschichten ist für die Regulation der Hautfeuchte sehr wichtig. Daher enthalten Kosmetika in der Regel, neben ausgewogenen Lipidabmischungen und Wasser, wasserbindende Substanzen.

Neben der chemischen Zusammensetzung ist jedoch auch das physikalische Verhalten dieser Substanzen von Bedeutung. Daher ist die Entwicklung von sehr gut bioverträglichen Emulgatoren bzw. Tensiden mit flüssigkristallinen Eigenschaften wünschenswert. Damit formulierte Produkte unterstützen die flüssigkristalline Organisation der Interzellularlipide des Stratum Corneums und verbessern so die Barriereigenschaften der Hornschicht. Besonders vorteilhaft ist es, wenn deren Molekülbestandteile aus natürlicherweise in der Epidermis vorkommenden Substanzen bestehen.

Unter kosmetischer Hautpflege ist in erster Linie zu verstehen, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z.B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z.B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird.

Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliche Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

Übliche kosmetische Darreichungsformen sind Emulsionen, also metastabile Zwei- oder Mehrphasensysteme bei welchen die einzelnen Phasen im flüssigen Zustande vorliegen. Die gängigsten Emulsionen sind O/W- und W/O-Emulsionen. Seltener Darreichungsformen sind multiple Emulsionen, also solche, welche in den Tröpfchen der dispergierten (oder diskontinuierlichen) Phase ihrerseits Tröpfchen einer weiteren dispergierten Phase enthalten, z.B. W/O/W-Emulsionen und O/W/O-Emulsionen.

Um die Metastabilität von Emulsionen gewährleisten zu können, sind in der Regel grenzflächenaktive Substanzen, also Emulgatoren, nötig.

Es ist möglich, emulgatorfreie Zubereitungen herzustellen, welche beispielsweise in einer wäßrigen Phase dispergierte Öltröpfchen, ähnlich einer O/W-Emulsion, aufweisen. Voraussetzung dafür kann sein, daß die kontinuierliche wäßrige Phase ein die dispergierte Phase stabilisierendes Gelgerüst aufweist und andere Umstände mehr. Solche Systeme werden gelegentlich Hydrodispersionen oder Oleodispersionen genannt, je nachdem, welches die disperse und welches die kontinuierliche Phase darstellt.

Übliche, und sich gerade in neuerer Zeit immer weiter verbreitende kosmetische und dermatologische Zubereitungsformen sind Gele.

Im technischen Sinne werden unter Gelen verstanden: Relativ formbeständige, leicht verformbare disperse Systeme aus zumindest zwei Komponenten, welche in der Regel aus einem - meist festen - kolloid zerteilten Stoff aus langkettigen Molekülgruppierungen (z.B. Gelatine, Kieselsäure, Polysaccharide) als Gerüstbildner und einem flüssigen Dispersionsmittel (z.B. Wasser) bestehen. Der kolloidal zerteilte Stoff wird oft als Verdickungs- oder Geliermittel bezeichnet. Er bildet ein räumliches Netzwerk im Dispersionsmittel, wobei einzelne kolloidal vorliegende Partikel über elektrostatische Wechselwirkung mit-

einander mehr oder weniger fest verknüpft sein können. Das Dispersionsmittel, welches das Netzwerk umgibt, zeichnet sich durch elektrostatische Affinität zum Geliermittel aus, d.h., ein vorwiegend polares (insbesondere: hydrophiles) Geliermittel geliert vorzugsweise ein polares Dispersionsmittel (insbesondere: Wasser), wohingegen ein vorwiegend unpolares Geliermittel vorzugsweise unpolare Dispersionsmittel geliert.

Starke elektrostatische Wechselwirkungen, welche beispielsweise in Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Geliermittel und Dispersionsmittel, aber auch zwischen Dispersionsmittelmolekülen untereinander verwirklicht sind, können zu starker Vernetzung auch des Dispersionsmittels führen. Hydrogele können zu fast 100 % aus Wasser bestehen (neben beispielsweise ca. 0,2 - 1,0 % eines Geliermittels) und dabei durchaus feste Konsistenz besitzen. Der Wasseranteil liegt dabei in eisähnlichen Strukturelementen vor, so daß Gele daher ihrer Namensherkunft [aus lat. „gelatum“ = „Gefrorenes“ über den alchimistischen Ausdruck „gelatina“ (16. Jhdt.) für nhd. „Gelatine“] durchaus gerecht werden.

In der kosmetischen und pharmazeutischen Galenik sind ferner auch Lipogele und Oleogele (aus Wachsen, Fetten und fetten Ölen) sowie Carbogele (aus Paraffin oder Petrolatum) geläufig. In der Praxis unterscheidet man Oleogele, welche praktisch wasserfrei vorliegen, Hydrogele, welche praktisch fettfrei sind. Meistens sind Gele durchsichtig. In der kosmetischen bzw. pharmazeutischen Galenik zeichnen sich Gele in aller Regel durch halbfeste, oft fließfähige Konsistenz aus.

Ferner sind sogenannte Tensidgele gebräuchliche Zubereitungen des Standes der Technik. Darunter versteht man Systeme, die neben Wasser eine hohe Konzentration an Emulgatoren aufweisen, typischerweise mehr als ca. 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Solubilisiert man in diese Tensidgele, fachsprachlich auch „surfactant gels“ genannt, Ölkomponenten, werden Mikroemulsionsgele erhalten, welche auch als „ringing gels“ bezeichnet werden. Durch Zusatz von nichtionischen Emulgatoren, beispielsweise Alkylpolyglycosiden, lassen sich kosmetisch elegantere Mikroemulsionsgele erhalten.

Die Kühlwirkung kosmetischer Zubereitungen beruht bisher auf zwei Grundprinzipien:

Einsatz von Komponenten die sich nach topischer Applikation gasförmig verflüchtigen und die hierfür erforderlich Energiemenge, die sog. Verdampfungsenthalpie, zu einem Großteil der Hautoberfläche entnehmen. Es werden daher in entsprechenden nicht okklusiven Kosmetika geeignete flüssige Komponenten eingesetzt. Als besonders geeignet hat sich hier Ethanol erwiesen, daneben zeigen Formulierungen mit hohem Wassergehalt ebenfalls eine deutliche Kühlwirkung.

Einsatz von sogenannten Cooling Agents, die mit den Wärmerezeptoren der Haut in Wechselwirkung treten und somit ein Kälteempfinden auslösen, ohne eine meßbare physikalische Abkühlung zu generieren. Hierfür kommen insbesondere Menthol und diverse Mentholderivate (Frescolate, Physcool, Questice L, etc.) zum Einsatz. Insbesondere hohe Ethanolgehalte sowie Menthol und seine Derivate sind, neben dem irritativen Potential, insbesondere aufgrund ihres deutlichen Eigengeruchs für zahlreiche Einsatzzwecke unter olfaktorischen Gesichtspunkten nicht geeignet. Häufig genug bewirken solche Substanzen darüberhinaus gleichzeitig eine Durchblutungssteigerung, die im Gegenteil ein Wärmegefühl hervorruft.

In der Literatur werden beispielsweise ionische Verbindungen, insbesondere Ammoniumsalze, als kühlende Agenzien beschrieben. Als kühlende Zubereitungen werden auch verbreitet isopropanolische Gele mit Campher- und Mentholzusatz angewandt.

Die Anwendung dieser Substanzen, namentlich auf gereizter Haut, ist jedenfalls problematisch. Darüber hinaus sind viele dieser Verbindungen schlecht wasserlöslich. Ihre Verwendung ist folglich auf wenige Kosmetika und Dermatika beschränkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, pflegende kosmetische und medizinische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die nicht die Nachteile des Standes der Technik haben, insbesondere solche, welche, auf der Haut oder Schleimhäuten angewandt, befeuchtend und/oder kühlend wirken.

Die DE 43 12 656 beschreibt die Verwendung kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenklicher Substanzen mit positiver Lösungsenthalpie in kosmetischen oder medizinischen topischen Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz oder die Substanzen in den Zubereitungen in einem weitgehend wasserfreien Medium vorliegen

und/oder durch eine stoffliche Barriere von einem wasserhaltigen Medium abgeschirmt werden.

Obwohl dieses Vorgehen grundsätzlich zu kosmetisch befriedigenden Zubereitungen führen kann, sind diese jedoch galenisch äußerst aufwendig herzustellen.

Es war also die Aufgabe, der vorliegenden Erfindung, den Übelständen des Standes der Technik abzuhelpen und kühlende kosmetische oder dermatologische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche einfach herzustellen sind, keine Reizwirkung auf Haut oder Schleimhäute ausüben sowie bei bestimmungsgemäßer Anwendung angenehme Kühlung spenden.

Der Phasenübergang vom festen in den flüssigen Zustand ist bei zahlreichen Verbindungen ebenfalls durch das Auftreten von Umwandlungswärmen gekennzeichnet. Endotherme Schmelzvorgänge finden unter Aufnahme von Energie statt, die der Umgebung entstammt und dort somit zu einer Temperaturerniedrigung führt.

Es war jedoch erstaunlich und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß kühlende kosmetische oder medizinische topische Zubereitungen, gekennzeichnet durch

- einen Gehalt an einer oder mehreren Substanzen,
 - deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C gewählt wird, und die
 - positive Schmelzenthalpie aufweisen,
- wobei diese Substanz oder Substanzen in den Zubereitungen in festem Zustand vorliegen.

Erfindungsgemäß ist ferner die Verwendung

- einer oder mehrerer Substanzen,
 - deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C gewählt wird, und die
 - positive Schmelzenthalpie aufweisen.

zur Herstellung kühlend wirkender kosmetischer oder medizinischer topischer Zubereitungen,

- wobei diese Substanz oder Substanzen in den Zubereitungen in festem Zustand vorliegen.

Diese erfindungsgemäßen Zubereitungen entfalten ihre kühlende Wirkung innerhalb eines breiten Einsatzkonzentrationsbereichs der zugrundeliegenden Substanzen, beispielsweise 0,5 – 50 Gew.-%, vorteilhaft 1 - 20 Gew.-% dieser Substanzen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. Sie sind einfach zu formulieren und stellen keine großen Anforderungen an Herstellungsvorgänge.

Werden, wie es erfindungsgemäß von besonderem Vorteil ist, lipophile Substanzen gewählt, deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C liegt, und die positive Schmelzenthalpie aufweisen, so sind insbesondere ausgeprägt hydrophile kosmetische oder dermatologische Grundlagen hierfür in Betracht, in denen die Substanz oder als die Substanzen, deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C liegt, und die positive Schmelzenthalpie aufweisen, dann besonders bevorzugterweise feinpartikulär suspendiert vorliegen, beispielsweise in wäßrigen Gelformulierungen.

Insbesondere vorteilhafte Substanzen, deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C gewählt wird, und die positive Schmelzenthalpie aufweisen, werden gewählt aus der Gruppe der lipophilen Substanzen, insbesondere der Ester der C₁₄-C₁₈ Fettsäuren, mit niedermolekularen (C₁ - C₅) Alkoholen, der Fettalkohole C₈ - C₂₂, der verzweigten oder unverzweigten Fettsäuren, der Kohlenwasserstoffe C₁₆ - C₂₂.

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das Methylpalmitat.

Diesen Formulierungen können gegebenenfalls darüber hinaus noch weitere kühlende Wirkstoffe, beispielsweise Menthol oder Mentholderivate zur sensorischen Modifizierung oder zur Verstärkung des Cooling-Effekts zugesetzt werden.

Die Substanz oder die Substanzen, deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C gewählt wird, und die positive Schmelzenthalpie aufwei-

sen, werden im Rahmen der vorliegenden Offenbarung auch kollektiv als erfindungsgemäßer Wirkstoff bezeichnet bzw. mit ähnlichen Synonymen versehen.

Es ist erfindungsgemäß insbesondere äußerst vorteilhaft, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff bzw. kosmetische oder topische dermatologische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäß verwendetem Wirkstoff zur kosmetischen oder dermatologischen Behandlung oder Prophylaxe unerwünschter Hautzustände zu verwenden.

Erfindungsgemäß können Zubereitungen, welche die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten, übliche Antioxidantien eingesetzt werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolensäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Alanindiessigsäure, Flavonoide, Polyphenole, Catechine, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), sowie Koniferylbenzoat des Benzoëharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und

deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Die Prophylaxe bzw. die kosmetische oder dermatologische Behandlung mit dem erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff bzw. mit den kosmetischen oder topischen dermatologischen Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäß verwendetem Wirkstoff erfolgt in der üblichen Weise, und zwar dergestalt, daß der erfindungsgemäß verwendete Wirkstoff bzw. die kosmetischen oder topischen dermatologischen Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäß verwendetem Wirkstoff auf die betroffenen Hautstellen aufgetragen wird.

Vorteilhaft kann der erfindungsgemäß verwendete Wirkstoff eingearbeitet werden in übliche kosmetische und dermatologische Zubereitungen, welche in verschiedenen Formen vorliegen können. So können sie z.B. eine Lösung, eine Emulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), oder eine multiple Emulsionen, beispielsweise vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W) oder Öl-in-Wasser-in-Öl (O/W/O), eine Hydrodispersion oder Lipodispersion, ein Gel, einen festen Stift oder auch ein Aerosol darstellen.

Erfindungsgemäße Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung, z.B. in Form einer Crème, einer Lotion, einer kosmetischen Milch sind vorteilhaft und enthalten z.B. Fette, Öle, Wachse und/oder andere Fettkörper, sowie Wasser und einen oder mehrere Emulgatoren, wie sie üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet werden.

Es ist auch möglich und vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff in wäßrige Systeme bzw. Tensidzubereitungen zur Reinigung der Haut und der Haare einzufügen.

Es ist dem Fachmanne natürlich bekannt, daß anspruchsvolle kosmetische Zusammensetzungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Darunter zählen beispielsweise Konsistenzgeber, Füllstoffe, Parfum, Farbstoffe, Emulgatoren, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Insektenrepellentien, Alkohol, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch wirksame Substanzen usw.

Mutatis mutandis gelten entsprechende Anforderungen an die Formulierung medizinischer Zubereitungen.

Medizinische topische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

Es ist dabei ebenfalls von Vorteil, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff als Zusatzstoff zu Zubereitungen zu geben, die bereits andere Wirkstoffe für andere Zwecke enthalten.

Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcrème, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcrème, Tages- oder Nachtcrème usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

Günstig sind gegebenenfalls auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben dem erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff zusätzlich mindestens eine UVA-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UVB-Filtersubstanz und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden beispielsweise in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B- Filtersubstanzen eingearbeitet.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher,
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.

Als wasserlösliche Substanzen sind vorteilhaft:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze,
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencampfers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornyliden-

methyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die erfindungsgemäß Verwendung finden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Kombination eines erfindungsgemäßen UVA-Filters mit einem UVB-Filter bzw. eine erfindungsgemäße kosmetische oder dermatologische Zubereitung, welche auch einen UVB-Filter enthält.

Es kann auch von Vorteil sein, in erfindungsgemäßen Zubereitungen UVA-Filter einzusetzen, die üblicherweise in kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen enthalten sind. Bei solchen Filtersubstanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die gleichen Mengen an UVA-Filtersubstanzen verwendet werden, welche für UVB-Filtersubstanzen genannt wurden.

Kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, desodorierend wirkende Substanzen, Antitranspirantien, Insektenrepellentien, Vitamine, Mittel zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente mit färbender Wirkung, Verdickungsmittel, weichmachende Substanzen, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Be-

standteile einer kosmetischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar dienen.

Enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen UVB-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UVB-Filter sind z.B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester,
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester,
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.

Vorteilhafte wasserlösliche UVB-Filter sind z.B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;

- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (die entsprechenden 10-Sulfato-Verbindungen, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-Sulfonsäure bezeichnet

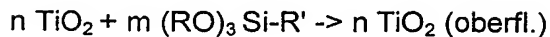
Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Es kann auch von Vorteil sein, UVA-Filter einzusetzen, die üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen enthalten vorteilhaft außerdem anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans (TiO_2), Zinks (ZnO), Eisens (z.B. Fe_2O_3), Zirkoniums (ZrO_2), Siliciums (SiO_2), Mangans (z.B. MnO), Aluminiums (Al_2O_3), Cers (z.B. Ce_2O_3), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von TiO_2 .

Es ist besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenngleich nicht zwingend, wenn die anorganischen Pigmente in hydrophober Form vorliegen, d.h., daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

Eines solcher Verfahren besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Beispielsweise in Analogie zu DE-OS 33 14 742 dargestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil.

Vorteilhafte TiO_2 -Pigmente sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen MT 100 T von der Firma TAYCA, ferner M 160 von der Firma Kemira sowie T 805 von der Firma Degussa erhältlich.

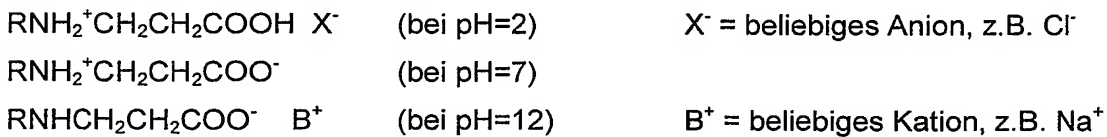
Erfindungsgemäße Zubereitungen können, zumal wenn kristalline oder mikrokristalline Festkörper, beispielsweise anorganische Mikropigmente in die erfindungsgemäßen Zubereitungen eingearbeitet werden sollen, auch anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside enthalten. Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpolare Substanzen in Wasser lösen können.

Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmoleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielsweise $-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_3^-$, während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:

- anionische Tenside,
- kationische Tenside,
- amphotere Tenside und
- nichtionische Tenside.

Anionische Tenside weisen als funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf. In wäßriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu negativ geladene organische Ionen. Kationische Tenside sind beinahe ausschließlich durch das Vorhandensein einer quaternären Ammoniumgruppe gekennzeichnet. In wäß-

riger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu positiv geladene organische Ionen. Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich demnach in wäßriger Lösung je nach pH-Wert wie anionische oder kationische Tenside. Im stark sauren Milieu besitzen sie eine positive und im alkalischen Milieu eine negative Ladung. Im neutralen pH-Bereich hingegen sind sie zwitterionisch, wie das folgende Beispiel verdeutlichen soll:



Typisch für nicht-ionische Tenside sind Polyether-Ketten. Nicht-ionische Tenside bilden in wäßrigem Medium keine Ionen.

A. Anionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende anionische Tenside sind

Acylaminosäuren (und deren Salze), wie

1. Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/ Capric Glutamat,
2. Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoyl-hydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/ Kalium Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen,
3. Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natrium-lauroylsarcosinat und Natriumcocoylsarkosinat,
4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat,
5. AcylLactylate, lauroyllactylat, Caproyllactylat
6. Alaninate

Carbonsäuren und Derivate, wie

1. Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiumalkanolat und Zinkundecylenat,
2. Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6 Citrat und Natrium PEG-4 Lauramidcarboxylat,
3. Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13 Carboxylat und Natrium PEG-6 Cocamide Carboxylat,

Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilau-reth-4 Phosphat,

Sulfonsäuren und Salze, wie

1. Acyl-isethionate, z.B. Natrium-/ Ammoniumcocoyl-isethionat,
2. Alkylarylsulfonate,
3. Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C₁₂₋₁₄ Ole-fin-sulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,
4. Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfo-succinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido MEA-Sul-fosuccinat

sowie

Schwefelsäureester, wie

1. Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA-Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C₁₂₋₁₃ Parethsulfat,
2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA- Laurylsulfat.

B. Kationische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind

1. Alkylamine,
2. Alkylimidazole,
3. Ethoxylierte Amine und
4. Quaternäre Tenside.
5. Esterquats

Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhaft sind, Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkyl-amidopropylhydroxysulfain. Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Tenside können ferner bevorzugt ge-wählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzyl-dimethylstea-rylammoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammo-niumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamid-

ethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethyl dimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

C. Amphotere Tenside

Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind

1. Acyl-/dialkylethylendiamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiacetat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiacetat und Natriumacylamphopropionat,
2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

D. Nicht-ionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

1. Alkohole,
2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/ DEA/ MIPA,
3. Aminoxide, wie Cocoamidopropylaminoxid,
4. Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,
5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylierte Alkohole, ethoxylierte/ propoxylierte Ester, ethoxylierte/ propoxylierte Glycerinester, ethoxylierte/ propoxylierte Cholesterine, ethoxylierte/ propoxylierte Triglyceridester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxylierte/ propoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.
6. Sucroseester, -Ether
7. Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester
8. Methylglucosester, Ester von Hydroxysäuren

Vorteilhaft ist ferner die Verwendung einer Kombination von anionischen und/oder amphoteren Tensiden mit einem oder mehreren nicht-ionischen Tensiden.

Die oberflächenaktive Substanz kann in einer Konzentration zwischen 1 und 95 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Zubereitungen vorliegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Lipidphase der erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Emulsionen kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z.B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

Die Ölphase der Emulsionen der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder un-

gesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

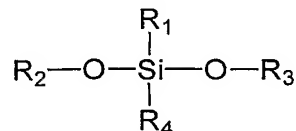
Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoleicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

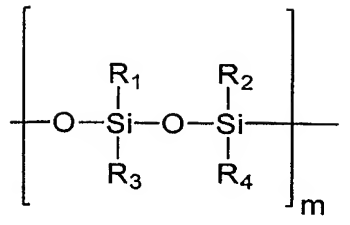
Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden. Solche Silicone oder Siliconöle können als Monomere vorliegen, welche in der Regel durch Strukturelemente charakterisiert sind, wie folgt:



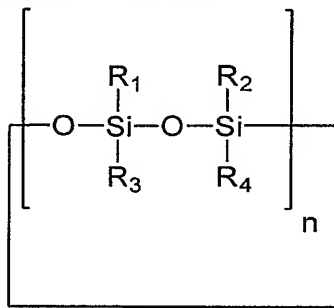
Als erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzenden linearen Silicone mit mehreren Siloxyleinheiten werden im allgemeinen durch Strukturelemente charakterisiert wie folgt:

21



wobei die Siliciumatome mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylresten und/oder Arylresten substituiert werden können, welche hier verallgemeinernd durch die Reste $R_1 - R_4$ dargestellt sind (will sagen, daß die Anzahl der unterschiedlichen Reste nicht notwendig auf bis zu 4 beschränkt ist). m kann dabei Werte von 2 - 200.000 annehmen.

Erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzende cyclische Silicone werden im allgemeinen durch Strukturelemente charakterisiert, wie folgt



wobei die Siliciumatome mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylresten und/oder Arylresten substituiert werden können, welche hier verallgemeinernd durch die Reste $R_1 - R_4$ dargestellt sind (will sagen, daß die Anzahl der unterschiedlichen Reste nicht notwendig auf bis zu 4 beschränkt ist). n kann dabei Werte von 3/2 bis 20 annehmen. Gebrochene Werte für n berücksichtigen, daß ungeradzahlige Anzahlen von Siloxylgruppen im Cyclus vorhanden sein können.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (z.B. Decamethylcyclopentasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Undecamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan), Cetyldimethicon, Behenoxydimethicon.

Vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, sowie solche aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Es ist aber auch vorteilhaft, Silikonöle ähnlicher Konstitution wie der vorstehend bezeichneten Verbindungen zu wählen, deren organische Seitenketten derivatisiert, beispielsweise polyethoxyliert und/oder polypropoxyliert sind. Dazu zählen beispielsweise Polysiloxan-polyalkyl-polyether-copolymere wie das Cetyl-Dimethicon-Copolyol, das (Cetyl-Dimethicon-Copolyol (und) Polyglyceryl-4-Isostearat (und) Hexyllaurat)

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisostearat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate.

Erfindungsgemäße als Emulsionen vorliegenden Zubereitungen enthalten insbesondere vorteilhaft ein oder mehrere Hydrocolloide. Diese Hydrocolloide können vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Gummen, Polysaccharide, Cellulosederivate, Schichtsilikate, Polyacrylate und/oder anderen Polymeren.

Erfindungsgemäße als Hydrogele vorliegenden Zubereitungen enthalten ein oder mehrere Hydrocolloide. Diese Hydrocolloide können vorteilhaft aus der vorgenannten Gruppe gewählt werden.

Zu den Gummen zählt man Pflanzen- oder Baumsäfte, die an der Luft erhärten und Harze bilden oder Extrakte aus Wasserpflanzen. Aus dieser Gruppe können vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung gewählt werden beispielsweise Gummi Arabicum, Johannisbrotmehl, Tragacanth, Karaya, Guar Gummi, Pektin, Gellan Gummi, Carrageen, Agar, Algine, Chondrus, Xanthan Gummi.

Weiterhin vorteilhaft ist die Verwendung von derivatisierten Gummen wie z.B. Hydroxypropyl Guar (Jaguar® HP 8).

Unter den Polysacchariden und –derivaten befinden sich z.B. Hyaluronsäure, Chitin und Chitosan, Chondroitinsulfate, Stärke und Stärkederivate.

Unter den Cellulosederivaten befinden sich z.B. Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose.

Unter den Schichtsilikaten befinden sich natürlich vorkommende und synthetische Tonen wie z.B. Montmorillonit, Bentonit, Hektorit, Laponit, Magnesiumaluminiumsilikate wie Veegum®. Diese können als solche oder in modifizierter Form verwendet werden wie z.B. Stearylalkonium Hektorite.

Weiterhin können vorteilhaft auch Kieselsäuregele verwendet werden.

Unter den Polyacrylaten befinden sich z.B. Carbopol Typen der Firma Goodrich (Carbopol 980, 981, 1382, 5984, 2984, EDT 2001 oder Pemulen TR2).

Unter den Polymeren befinden sich z.B. Polyacrylamide (Seppigel 305), Polyvinylalkohole, PVP, PVP / VA Copolymere, Polyglycole.

Erfindungsgemäße als Emulsionen vorliegenden Zubereitungen enthalten einen oder mehrere Emulgatoren. Diese Emulgatoren können vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der nichtionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren Emulgatoren.

Unter den nichtionischen Emulgatoren befinden sich

- a) Partialfettsäureester und Fettsäureester mehrwertiger Alkohole und deren ethoxylierte Derivate (z. B. Glycerylmonostearate, Sorbitanstearate, Glycerylstearylcitrate, Sucro-sestearate)
- b) ethoxilierte Fettalkohole und Fettsäuren
- c) ethoxilierte Fettamine, Fettsäureamide, Fettsäurealkanolamide
- d) Alkylphenolpolyglycolether (z.B. Triton X)

Unter den anionischen Emulgatoren befinden sich

- a) Seifen (z. B. Natriumstearat)
- b) Fettalkoholsulfate
- c) Mono-, Di- und Trialkylphosphorsäureester und deren Ethoxylate

Unter den kationischen Emulgatoren befinden sich

- a) quaternäre Ammoniumverbindungen mit einem langkettigen aliphatischen Rest z.B. Distearyltrimonium Chloride

Unter den amphoteren Emulgatoren befinden sich

- a) Alkylamininoalkancarbonsäuren
- b) Betaine, Sulfobetaine
- c) Imidazolinderivate

Weiterhin gibt es natürlich vorkommende Emulgatoren, zu denen Bienenwachs, Wollwachs, Lecithin und Sterole gehören.

O/W-Emulgatoren können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylierten Produkte, z.B.:

- der Fettalkoholethoxylate
- der ethoxylierten Wollwachsalkohole,
- der Polyethylenglycolether der allgemeinen Formel $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-R'$,
- der Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$,
- der veretherten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n-R'$,
- der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n-C(O)-R'$,
- der Polyethylenglycolglycerinfettsäureester
- der ethoxylierten Sorbitanester
- der Cholesterinethoxylate
- der ethoxylierten Triglyceride
- der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel

- $R-O-(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-COOH$ und n eine Zahl von 5 bis 30 darstellen,
- der Polyoxyethylensorbitolfettsäureester,
 - der Alkylethersulfate der allgemeinen Formel $R-O-(-CH_2-CH_2-O)_n-SO_3-H$
 - der Fettalkoholpropoxylate der allgemeinen Formel
 $R-O-(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$,
 - der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel
 $R-O-(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-R'$,
 - der propoxylierten Wollwachsalkohole,
 - der veretherten Fettsäurepropoxylate
 $R-COO-(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-R'$,
 - der veresterten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel
 $R-COO-(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-C(O)-R'$,
 - der Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel
 $R-COO-(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$,
 - der Polypropylenglycolglycerinfettsäureester
 - der propoxylierten Sorbitanester
 - der Cholesterinpropoxylate
 - der propoxylierten Triglyceride
 - der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel
 $R-O-(-CH_2-CH(CH_3)O)_n-CH_2-COOH$
 - der Alkylethersulfate bzw. die diesen Sulfaten zugrundeliegenden Säuren der allgemeinen Formel $R-O-(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-SO_3-H$
 - der Fettalkoholethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel
 $R-O-X_n-Y_m-H$,
 - der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel
 $R-O-X_n-Y_m-R'$,
 - der veretherten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel
 $R-COO-X_n-Y_m-R'$,
 - der Fettsäureethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel
 $R-COO-X_n-Y_m-H$.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft werden die eingesetzten polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylierten O/W-Emulgatoren gewählt aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11 - 18, ganz besonders vor-

teilhaft mit mit HLB-Werten von 14,5 - 15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkohole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetearylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind:

Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)stearylether (Steareth-20),

Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol(20)isostearylether (Isosteareth-20),

Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19), Polyethylenglycol(20)cetylether (Ceteth-20),

Polyethylenglycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)isocetylether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetylether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetylether (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetylether (Isoceteth-20),

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Polyethylenglycol(12)oleylether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylenglycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15),

Polyethylenglycol(12)laurylether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)isolaurylether (Isolaureth-12).

Polyethylenglycol(13)cetylstearylether (Cetareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearylether (Cetareth-14), Polyethylenglycol(15)cetylstearylether (Cetareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearylether (Cetareth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearylether (Cetareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearylether (Cetareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearylether (Cetareth-19), Polyethylenglycol(20)cetylstearylether (Cetareth-20),

Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate aus folgender Gruppe zu wählen:

Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat, Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(23)stearat, Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat,

Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat, Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat, Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat, Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat, Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat, Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat, Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat,

Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat, Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat, Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat, Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat, Polyethylenglycol(20)oleat

Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden.

Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth 1-4 sulfat vorteilhaft verwendet werden.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesteryl-ether verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt.

Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze)

Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/caprinat, Polyethylenglycol(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glyceryliso-stearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat/cocoat zu wählen.

Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoistearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonopalmitat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonooleat zu wählen.

Als vorteilhafte W/O-Emulgatoren können eingesetzt werden: Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen.

Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoistearat, Glycerylmonomyristat, Glycerylmonooleat, Diglycerylmonostearat, Diglyceryl-

monoisostearat, Propylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonolaurat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonocaprylat, Sorbitanmonoisooleat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber nicht einschränken. Die Zahlenangaben beziehen sich auf Gew.-%, sofern nichts Anderes angegeben ist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Beispiel 1

| <u>(A) Lipidphase</u> | [g] |
|------------------------------|-------|
| Methylpalmitat | 77,10 |
| Hydroxyethylcellulose | 1,50 |
| Carbomer | 1,00 |
| Konservierungsstoffe | 5,10 |

| <u>(B) Wasserphase</u> | [g] |
|-------------------------------|--------|
| NaOH | 0,50 |
| Glycerin | 15,40 |
| Wasser | 914,10 |

| <u>(C) Parfumphase</u> | |
|-------------------------------|-------|
| Ethanol | 10,30 |
| Menthyl Lactat | 1,00 |
| Parfum | 2,10 |

Die Bestandteile der Phasen (A) und (B) werden jeweils bei ca. 80 °C zusammengegeben und verrührt, bis die Phasen homogen erscheinen. Sodann werden die Phasen (A) und (B) vereinigt und auf ca. 40 °C abgekühlt. Die Parfumphase (C) wird bei ca. 40 °C zu den vereinigten Phasen (A) und (B) gegeben, woraufhin auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Beispiel 2

| <u>(A) Lipidphase</u> | [g] |
|------------------------------|------------|
| Stearinsäure | 81,50 |
| Methyl Palmitat | 40,70 |

| <u>(B) Wasserphase</u> | [g] |
|-------------------------------|------------|
| Triethanolamin | 8,146 |
| Glycerin | 20,366 |
| Wasser | 254,570 |

| <u>(C) Konservierungsphase</u> | [g] |
|--|------------|
| Phenoxyethanol + Methylparaben + Butylparaben + Propylparaben + Isobutylparaben | 8,146 |

Die Bestandteile der Phasen (A) und (B) werden jeweils bei ca. 70 - 75 °C zusammengegeben und verrührt, bis die Phasen homogen erscheinen. Sodann werden die Phasen (A) und (B) vereinigt und auf ca. 60 °C abgekühlt, wo sie durch kräftiges Verrühren emulgiert werden. Die Konservierungsphase (C) wird bei ca. 50 °C zu den vereinigten Phasen (A) und (B) gegeben, woraufhin die gesamte Mischung unter fortgesetztem Rühren bei auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

BESTÄTIGINGSKOPIE

Beispiel 3

| <u>(A) Lipidphase</u> | [g] |
|------------------------------|---------|
| Stearinsäure | 203,383 |
| Methyl Palmitat | 101,691 |
| Dimethicon | 10,169 |
| Cyclomethicon | 10,169 |

| <u>(B) Wasserphase</u> | [g] |
|-------------------------------|---------|
| Triethanolamin | 18,304 |
| Glycerin | 101,691 |
| Wasser | 526,252 |

| <u>(C) Konservierungsphase</u> | [g] |
|--|--------|
| Ethanol | 30,507 |
| Menthylactat | 7,627 |
| Parfum | 2,034N |
| Phenoxyethanol + Methylparaben + Butylparaben + Propylparaben + Isobutylparaben | 5,085 |

Die Bestandteile der Phasen (A) und (B) werden jeweils bei ca. 70 - 75 °C zusammengegeben und verrührt, bis die Phasen homogen erscheinen. Sodann werden die Phasen (A) und (B) vereinigt und auf ca. 60 °C abgekühlt, wo sie durch kräftiges Verrühren emulgiert und homogenisiert werden. Die Konservierungsphase (C) wird bei ca. 55 °C zu den vereinigten Phasen (A) und (B) gegeben, woraufhin die gesamte Mischung unter fortgesetztem Rühren bei auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Beispiel 4

| <u>(A) Lipidphase</u> | [g] |
|--|------------|
| Stearinsäure | 203.383 |
| Methyl Palmitat | 101.880 |
| Dimethicon | 10.188 |
| Cyclomethicon | 10.188 |
| Menthyllactat | 7.641 |
| Phenoxyethanol + Methylparaben + Butylparaben + Propylparaben + Isobutylparaben | 5.094 |

| <u>(B) Wasserphase</u> | [g] |
|-------------------------------|------------|
| Triethanolamin | 18,338 |
| Glycerin | 50.940 |
| Wasser | 608.735 |

| <u>(C) Parfumphase</u> | [g] |
|-------------------------------|------------|
| Parfum | 2.038N |

Die Bestandteile der Phasen (A) und (B) werden jeweils bei ca. 70 - 75 °C zusammengegeben und verrührt, bis die Phasen homogen erscheinen. Sodann werden die Phasen (A) und (B) vereinigt und auf ca. 60 °C abgekühlt, wo sie durch kräftiges Verrühren emulgiert und homogenisiert werden. Die Parfumphase (C) wird bei ca. 55 °C zu den vereinigten Phasen (A) und (B) gegeben, woraufhin die gesamte Mischung unter fortgesetztem Rühren bei auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Patentansprüche

1. Kühlende kosmetische oder medizinische topische Zubereitungen, gekennzeichnet durch

- einen Gehalt an einer oder mehreren Substanzen,
 - deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C gewählt wird, und die
 - positive Schmelzenthalpie aufweisen,
- wobei diese Substanz oder Substanzen in den Zubereitungen in festem Zustand vorliegen.

2. Verwendung

- einer oder mehrerer Substanzen,
 - deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C gewählt wird, und die
 - positive Schmelzenthalpie aufweisen.

zur Herstellung kühlend wirkender kosmetischer oder medizinischer topischer Zubereitungen,

- wobei diese Substanz oder Substanzen in den Zubereitungen in festem Zustand vorliegen.

3. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz oder die Substanzen, deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C liegt, und die positive Schmelzenthalpie aufweisen, in Konzentrationen von 0,5 – 50 Gew.-% vorliegen, vorteilhaft 1 - 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

4. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als die Substanz oder als die Substanzen, deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C liegt, und die positive Schmelzenthalpie aufweisen, eine oder mehrere lipophile Substanzen gewählt werden.

5. Zubereitungen oder Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitungen auf ausgeprägt hydrophile kosmetische oder dermatologische Grundlagen

beruhen, in denen die Substanz oder als die Substanzen, deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C liegt, und die positive Schmelzenthalpie aufweisen, dann bevorzugt feinpartikulär suspendiert vorliegen, beispielsweise in wäßrigen Gelformulierungen.

6. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz oder Substanzen, deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C gewählt wird, und die positive Schmelzenthalpie aufweisen, gewählt werden aus der Gruppe der lipophilen Substanzen, insbesondere

- der Ester der C₁₄-C₁₈ Fettsäuren, mit niedermolekularen (C₁ - C₅) Alkoholen,
- der Fettalkohole C₈ - C₂₂,
- der verzweigten oder unverzweigten Fettsäuren,
- der Kohlenwasserstoffe C₁₆ - C₂₂.

7. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz oder Substanzen, deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C gewählt wird, und die positive Schmelzenthalpie aufweisen, das Methylpalmitat gewählt wird..

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Januar 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/007908 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/48**

SYSKOWSKI, Boris [DE/DE]; Kaemmerer Ufer 12
b, 22303 Hamburg (DE). **KRÖPKE, Rainer** [DE/DE];
Achterndiek 23, 22869 Schenefeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07784

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2002 (12.07.2002)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BEIERSDORF AG**; Unnas-
trasse 48, 20245 Hamburg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
101 34 607.7 17. Juli 2001 (17.07.2001) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BEIERSDORF AG** [DE/DE]; Unnastrasse 48, 20245
Hamburg (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 4. Dezember 2003

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHÄFER, An-
dreas** [DE/DE]; Eichenstrasse 63, 20255 Ham-
burg (DE). **BLECKMANN, Andreas** [DE/DE];
Richard-Dehmel-Strasse 33, 22926 Ahrensburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/007908 A3

(54) Title: COSMETIC OR DERMATOLOGICAL PREPARATIONS HAVING A LONG-TERM COOLING ACTION

(54) Bezeichnung: KOSMETISCHE ODER DERMATOLOGISCHE ZUBEREITUNGEN MIT LANGANHALTENDER KÜH-
LENDER WIRKUNG

(57) Abstract: The invention relates to cooling cosmetic or medical topical preparations, characterised in that they contain at least
one substance having a melting point or a melting interval between 28 °C and 40 °C, and in that they have a positive melting enthalpy.
Said substance(s) are in the solid state in the preparations.

(57) Zusammenfassung: Kühlende kosmetische oder medizinische topische Zubereitungen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
einer oder mehreren Substanzen, deren Schmelzpunkt oder Schmelzintervall im Bereich zwischen 28 °C und 40 °C gewählt wird, und
die positive Schmelzenthalpie aufweisen, wobei diese Substanz oder Substanzen in den Zubereitungen in festem Zustand vorliegen.

International Application No.

PCT/EP 02/07784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| E | EP 1 250 914 A (PROCTER & GAMBLE) 23 October 2002 (2002-10-23) Absätze '0148!, '0149!, Formulierungen 7,8 --- | 1-6 |
| X | US 2001/006669 A1 (RINES R DAVID ET AL) 5 July 2001 (2001-07-05) paragraphs '0017!, '0033!; examples 1,12 --- | 1-6 |
| X | US 4 855 127 A (ABRUTYN ERIC S ET AL) 8 August 1989 (1989-08-08) Beispiele 13,14, Tabellen IV,V --- | 1-6 |
| X | DE 200 11 491 U (KAMPFFMEYER MUEHLEN) 12 October 2000 (2000-10-12) Beispiel auf Seite 5 --- | 1,2,4,6 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

*T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

*& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2003

Date of mailing of the international search report

07/02/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07784

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | DE 43 12 656 A (BEIERSDORF AG) 20 October 1994 (1994-10-20) cited in the application --- | |
| A | WO 00 70983 A (NAM CHANG WOO; FRISBY TECHNOLOGIES INC (US); MCCROSSON DOUGLAS J) 30 November 2000 (2000-11-30) table on page 11 ----- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07784

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 1250914 | A | 23-10-2002 | EP 1250914 A1 | 23-10-2002 |
| | | | WO 02083095 A1 | 24-10-2002 |
| ----- | | | | |
| US 2001006669 | A1 | 05-07-2001 | NONE | |
| ----- | | | | |
| US 4855127 | A | 08-08-1989 | AU 612114 B2 | 04-07-1991 |
| | | | AU 7491987 A | 14-01-1988 |
| | | | BR 8703406 A | 22-03-1988 |
| | | | CA 1316902 A1 | 27-04-1993 |
| | | | EP 0252463 A2 | 13-01-1988 |
| | | | ES 2006518 A6 | 01-05-1989 |
| | | | JP 63218765 A | 12-09-1988 |
| | | | US 4880617 A | 14-11-1989 |
| ----- | | | | |
| DE 20011491 | U | 12-10-2000 | DE 20011491 U1 | 12-10-2000 |
| ----- | | | | |
| DE 4312656 | A | 20-10-1994 | DE 4312656 A1 | 20-10-1994 |
| | | | AT 164512 T | 15-04-1998 |
| | | | DE 59405590 D1 | 07-05-1998 |
| | | | WO 9423688 A2 | 27-10-1994 |
| | | | EP 0695161 A1 | 07-02-1996 |
| | | | ES 2115945 T3 | 01-07-1998 |
| | | | JP 8508745 T | 17-09-1996 |
| | | | US 5861440 A | 19-01-1999 |
| ----- | | | | |
| WO 0070983 | A | 30-11-2000 | AU 5036400 A | 12-12-2000 |
| | | | EP 1196053 A1 | 17-04-2002 |
| | | | WO 0070983 A1 | 30-11-2000 |
| ----- | | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| E | EP 1 250 914 A (PROCTER & GAMBLE) 23. Oktober 2002 (2002-10-23) Absätze '0148!', '0149!', Formulierungen 7,8 ---- | 1-6 |
| X | US 2001/006669 A1 (RINES R DAVID ET AL) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Absätze '0017!', '0033!; Beispiele 1,12 ---- | 1-6 |
| X | US 4 855 127 A (ABRUTYN ERIC S ET AL) 8. August 1989 (1989-08-08) Beispiele 13,14, Tabellen IV,V ---- | 1-6 |
| X | DE 200 11 491 U (KAMPFFMEYER MUEHLEN) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) Beispiel auf Seite 5 ----- -/-- | 1,2,4,6 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/02/2003

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, S

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | DE 43 12 656 A (BEIERSDORF AG) 20. Oktober 1994 (1994-10-20) in der Anmeldung erwähnt --- | |
| A | WO 00 70983 A (NAM CHANG WOO; FRISBY TECHNOLOGIES INC (US); MCCROSSON DOUGLAS J) 30. November 2000 (2000-11-30) table on page 11 ----- | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07784

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 1250914 | A | 23-10-2002 | EP 1250914 A1 | 23-10-2002 |
| | | | WO 02083095 A1 | 24-10-2002 |
| US 2001006669 | A1 | 05-07-2001 | KEINE | |
| US 4855127 | A | 08-08-1989 | AU 612114 B2 | 04-07-1991 |
| | | | AU 7491987 A | 14-01-1988 |
| | | | BR 8703406 A | 22-03-1988 |
| | | | CA 1316902 A1 | 27-04-1993 |
| | | | EP 0252463 A2 | 13-01-1988 |
| | | | ES 2006518 A6 | 01-05-1989 |
| | | | JP 63218765 A | 12-09-1988 |
| | | | US 4880617 A | 14-11-1989 |
| DE 20011491 | U | 12-10-2000 | DE 20011491 U1 | 12-10-2000 |
| DE 4312656 | A | 20-10-1994 | DE 4312656 A1 | 20-10-1994 |
| | | | AT 164512 T | 15-04-1998 |
| | | | DE 59405590 D1 | 07-05-1998 |
| | | | WO 9423688 A2 | 27-10-1994 |
| | | | EP 0695161 A1 | 07-02-1996 |
| | | | ES 2115945 T3 | 01-07-1998 |
| | | | JP 8508745 T | 17-09-1996 |
| | | | US 5861440 A | 19-01-1999 |
| WO 0070983 | A | 30-11-2000 | AU 5036400 A | 12-12-2000 |
| | | | EP 1196053 A1 | 17-04-2002 |
| | | | WO 0070983 A1 | 30-11-2000 |